

2/19/2

003526031

WPI Acc No: 1982-74016E/ 198235

Film and fibre forming polyarylate prepn. - from aliphatic dicarboxylic acid ester by reaction with bisphenol and tert.-amine in solvent

Patent Assignee: AS GEOR PHYSIOL INS (AGPH-R)

Inventor: KATSARAVA R D; KHARADZE D P; ZAALISHVIL M M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-----------|------|----------|-------------|------|--------|------|
| SU 876663 | B | 19811030 | | | 198235 | B |

Priority Applications (No Type Date): SU 2854671 A 19791111

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
| SU 876663 | B | | 6 | | |

Abstract (Basic): SU 876663 B

Polyarylates based on aliphatic dicarboxylic acids and bis-phenols, are made by reaction in an organic solvent in presence of a tert-amine.

The process is simplified and final prod. yield is increased to 91-98% by using the acid diesters and a reaction temp. of 25-26 deg. C.

The esters are of formula: X-O-CO-R-O-CO-X, (where R is (CH₂)_n, n is 1-8), and X is p-nitro-phenylene, or 2,4-dinitro-phenylene or gp. of formula (I) or pentachloro-phenyl gp.). (6pp)

Title Terms: FILM; FIBRE; FORMING; POLYARYLATE; PREPARATION; ALIPHATIC; DI; CARBOXYLIC; ACID; ESTER; REACT; DI; PHENOL; TERT; AMINE; SOLVENT

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): C08G-063/16

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E02; A10-D; A12-S05K; A12-S06

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0226 0230 1291 1369 1373 1377 1384 1407 1448
1450 1452 1454 2043 2064 2151 2172 2382 2394 2513 2524 2528

Polymer Fragment Codes (PF):

001 013 02& 04& 081 143 144 151 155 157 159 160 161 162 220 221 222 239
262 273 293 344 345 355 400 402 405 417 435 481 483 689

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2004 Thomson Derwent. All rights reserved.

BEST AVAILABLE COPY



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 876663

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявано 11.11.79 (21) 2854671/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.10.81, Бюллётень № 40

Дата опубликования описания 30.10.81

(51) М. Кл.³

С 08 Г 63/16

(53) УДК 678.674

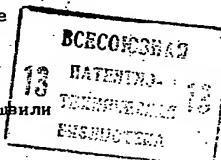
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

М.М.Заалишвили, Р.Д.Кацарава, Д.П.Харадзе
и Л.М.Авалишвили

(71) Заявитель

Институт физиологии им. акад. И.С.Бериташвили
АН Грузинской ССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ

1

Изобретение относится к синтезу высокомолекулярных полиарилатов на основе алифатических дикарбоновых кислот и бис-фенолов, которые могут найти применение в различных областях народного хозяйства, как пленко- и волокнообразующие полимеры.

Известен способ получения полиарилатов на основе бис-фенолов и дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот в условиях межфазной поликонденсации [1].

Полиарилаты, полученные этим способом, имеют низкие вязкостные характеристики из-за высокой скорости гидролиза хлорангидридных групп алифатических дикарбоновых кислот водно-щелочным раствором, что приводит к остановке роста цепи макромолекул.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина [2].

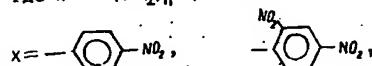
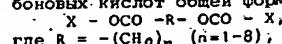
Этим способом (метод растворной поликонденсации) полиарилаты на основе дихлорангидридов ароматической кислоты и бис-фенола имеют высокие вяз-

костные характеристики и обладают хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами.

На основе дихлорангидридов алифатических кислот методом растворной поликонденсации получают полиарилаты с низкими вязкостными характеристиками, что обусловлено протеканием побочных процессов образования кетена при взаимодействии кислот с третичными аминами, и имеющие неоднородное, разнозвездное строение полимерных цепей.

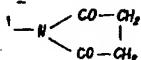
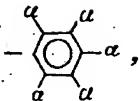
Цель изобретения - упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина, в качестве производных дикарбоновых кислот используют дифурильные алифатических дикарбоновых кислот общей формулы:



2

BEST AVAILABLE COPY



и процесс проводят при 25-65°C.

Вязкостные характеристики полученных полиэфиров составляют 0,22-0,94 дл/г в зависимости от природы активирующей группы и условий синтеза [10].

Полученные полиэфиры растворимы в 1,2-дихлорэтане, NN-диметилацетамиде, гексаметилфосфорамиде, N-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде, образуя высококонцентрированные растворы.

Их 10%-ных растворов полиэфиров в 1,2-дихлорэтане методом полива на стеклянные подложки получают пленки, имеющие прочность на разрыв 800-1200 кг/см² и удлинение 5-10%.

П р и м е р 1. К 2,39 г (0,005 моль) бис-2,4-динитрофенилдициклонафталиена добавляют 1,59 г (0,005 моль) фенофталеина, 5,5 мл 1,2-дихлорэтана и 2,8 мл триэтиламина (концентрация 0,6 моль/л). Реакционную смесь перемешивают при 25°C в течение 3 ч. Вязкий реакционный раствор выливают в спирт, выпавший полимер отфильтровывают и экстрагируют этилацетатом в аппарате Сокслетта, затем сушат. Выход 97%, η_{sp} = 0,94 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 2. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениловый эфир янтарной кислоты. Реакционную смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 97%, η_{sp} = 0,46 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 3. Синтез полимера проводят в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют метилэтилкетон. Реакционную смесь перемешивают при 50°C в течение 0,5 ч, а затем при 25°C в течение 2,5 ч. Выход полимера 98%, η_{sp} = 0,82 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 4. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют бензоль. Реакционную смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 97%; η_{sp} = 0,58 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 5. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофенилдициклонафталинат. Реакционную смесь

перемешивают при 65°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 92%, η_{sp} = 0,38 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 6. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-пентаклорфенилдициклонафталинат. Реакционную смесь перемешивают при 65°C в течение 2 ч, а затем при 25°C в течение 1 ч. Выход полимера 93%, η_{sp} = 0,29 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 7. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-N-оксисукцинилдициклонафталинат. Выход полимера 94%, η_{sp} = 0,28 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 8. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют диметилсульфоксид. Выход полимера 93%, η_{sp} = 0,26 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 9. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют N,N-диметилацетамид. Выход полимера 91%, η_{sp} = 0,22 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 10. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве бис-фенола используют диан. Выход полимера 96%, η_{sp} = 0,82 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

П р и м е р 11-16. Синтез полиэфиров осуществляют в соответствии с примером 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениловые эфиры малоновой, глутаровой, пимелиновой, пробковой, азеланиновой, себациновой кислот.

П р и м е р 17. Синтез полиэфира осуществляют в присутствии алифатического 1,3-пропандиола. К смеси 2,39 г (0,005 моль) бис-2,4-динитрофенилдициклонафталинату, 1,59 г (0,005 моль) фенофталеина 2,8 мл триэтиламина в 5,5 мл 1,2-дихлорэтана добавляют 0,76 г (0,01 моль) 1,3-пропандиола и реакционную смесь перемешивают при 25°C в течение 3 ч. Получают полимер с выходом 96%, η_{sp} = 0,88 дл/г в 1,2-дихлорэтане при 25°C, С = 0,5 г/дл.

Образование высокомолекулярного полиэфира при соотношении диол: активированный эфир = 3:1 свидетельствует об отсутствии взаимодействия между активированным диэфиром и алифатическими гидроксильными группами. В противном случае в результате нарушения эквимолярности должны были бы

EST AVAILABLE COPY

образоваться лишь низкомолекулярные продукты.

Данный пример свидетельствует о высокой селективной ацилирующей спо-

собности активированных диэфирс по сравнению с дихлорангидридами.

Условия синтеза и характеристики полиарилатов, полученные по примерам 1-17, приведены в таблице.

BEST AVAILABLE COPY

| Пример | Дизефир-обобщенная формула I, где | R = | X = | Бис-фенол | Реакционная смесь | Температура реакции, °С | Выход, % | Свойства пленок |
|--------|--|-----|-----|---------------|-------------------|-------------------------|----------|------------------------------|
| | | | | | | | | 1,2-дихлор-этан, 25°C, C=0,5 |
| 1 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | 1,2-дихлор-этан | 25(3) | 97 | 0,94 |
| 2 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | 1,2-дихлор-этан | 60(1) 25(2) | 97 | 0,46 |
| 3 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | Метилкетон | 50(0,5) 25(2,5) | 98 | 0,82 |
| 4 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | Бензоль | 60(1) 25(2) | 97 | 0,58 |
| 5 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | 1,2-дихлор-этан | 65(1) 25(2) | 92 | 0,38 |
| 6 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | 1,2-дихлор-этан | 65(2) 25(1) | 93 | 0,29 |
| 7 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | 1,2-дихлор-этан | 25(3) | 94 | 0,28 |
| 8 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | Диметилсульфоксид | 25(3) | 93 | 0,26 |
| 9 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенолфталеин | Ацетон | 25(3) | 91 | 0,22 |
| 10 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Диан | 1,2-дихлор-этан | 25(3) | 96 | 0,82 |
| 11 | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ | — | — | Фенол-фталеин | 1,2-дихлор-этан | 60(1) 25(2) | 91 | 0,18 |

EST AVAILABLE COPY

Продолжение таблицы

| Пример | Диэфир-общая формула 1, где R = | Бисфенол X = | Реакционная смесь | Темп- ература реакции, °С. | Вы- ход, % | Свойства пленок | |
|--------|---------------------------------------|-----------------|---|-------------------------------------|------------------|--|-------------------------------|
| | | | | | | Чир/дл/г в 1,2-дихлор- этане, t = 25°C, С = 0,5 | σ, кг/см ² ε, % |
| 12 | - (CH ₂) ₅ - | - | - | - | 94 | 60 (1) 25 (2) | 0,44 |
| 13 | - (CH ₂) ₆ - | - | Диан | - | 95 | 60 (1) 25 (2) | 0,65 |
| 14 | - (CH ₂) ₆ - | - | - | - | 97 | 60 (1) 25 (2) | 0,62 |
| 15 | - (CH ₂) ₇ - | - | Фенолфта- лен | - | 95 | 60 (1) 25 (2) | 0,72 |
| 16 | - (CH ₂) ₈ - | - | - | - | 96 | 60 (1) 25 (2) | 0,58 |
| 17 | - (CH ₂) ₄ - | - | Фенолфта- лен +HO(CH ₂) ₃ -OH (1 : 2) | - | 96 | 25 (3) | 0,88 |

Предлагаемый способ позволяет синтезировать высокомолекулярные полизэфиры на основе алифатических дикарбоновых кислот, высокая селективность способа (ацилируются ароматические гидроксильные группы и не затрагиваются алифатические) дает возможность синтезировать регулярные полизэфиры, обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами (из-за отсутствия протекания побочных процессов взаимодействия дизэфиров с третичными аминами и реакций гидролиза функциональных групп).

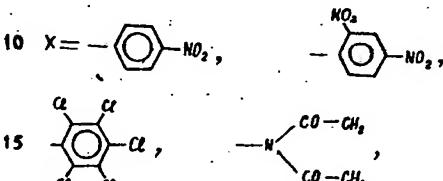
Таким образом, использование в качестве производных дикарбоновых кислот дизэфиров алифатических дикарбоновых кислот общей формулы I в способе получения полиарилатов позволяет упростить технологию процесса.

Формула изобретения

Способ получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина, отличая-

щимися тем, что, с целью упрощения технологии процесса, в качестве производных дикарбоновых кислот используются дизэфиры алифатических дикарбоновых кислот общей формулы

5 $X = \text{OCO} - R - \text{OCO} - X$,
где $R = -(\text{CH}_2)_n$ ($n=1-8$),



и процесс проводят при 25-65°C.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М., "Химия", 1970, с. 312.

2. Коршак В.В. и др. Неравновесная поликонденсация. М., "Наука", 1972 с. 164 (прототип).

Составитель И.Чернова
Редактор Н.Безродная Техред С.Мигунова Корректор Н.Швыдкая

Заказ 9498/30 Тираж 533 Подписанное
ВНИИПП Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Рау́нская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

BEST AVAILABLE COPY